



MANUFACTURE OF MODIFIED RED PHOSPHORUS

Patent Number: JP59195512
Publication date: 1984-11-06
Inventor(s): SUGANUMA SADAO; others: 01
Applicant(s): NIPPON KAGAKU KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP59195512
Application Number: JP19830067054 19830418
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B25/023; C08K3/22; C08K3/32; C08K9/04
EC Classification:
Equivalents: JP1702712C, JP3072567B

Abstract

PURPOSE: To manufacture red phosphorus having hidden dark red color and useful as a superior flame retardant by subjecting red phosphorus, titanium oxide and a radical polymerizable monomer to polymn. in an acidic aqueous suspension in the presence of a polymn. initiator.

CONSTITUTION: An aqueous suspension contg. red phosphorus and titanium oxide is adjusted to 2-6pH, and while stirring the suspension, a radical polymerizable monomer and a polymn. initiator are added to cause a polymn. reaction. After finishing the reaction, filtration, washing and drying are carried out as usual. By this method, red phosphorus is coated uniformly and firmly with titanium oxide and a polymer in an easy and efficient manner, so dark red color peculiar to red phosphorus is hidden, decolored and the red phosphorus can be stabilized. The resulting modified red phosphorus has a high ignition point, produces little phosphine, and is useful as a superior flame retardant.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—195512

⑤Int. Cl.³
C 01 B 25/023
C 08 K 3/22
3/32
9/04

識別記号

CAE
CAE
CAE

庁内整理番号

7508—4G
6681—4J
6681—4J
6681—4J

④公開 昭和59年(1984)11月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭改質赤リンの製造方法

⑯発明者 西村辰明

東京都江東区亀戸9丁目33番2
の407

⑰特 願 昭58—67054

⑱出 願 昭58(1983)4月18日

⑲出 願 人 日本化学工業株式会社

⑳発 明 者 菅沼貞夫

東京都江東区亀戸9丁目15番1
号

東京都江東区大島8—39—22—
319

㉑代 理 人 弁理士 豊田善雄

明 細 書

1. 発明の名称

改質赤リンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 赤リン、酸化チタン、ラジカル重合しうるモノマー及び重合開始剤を用いて、pH 2～6の水懸濁液中で重合反応させ、次いで濾過、乾燥することにより、赤リンを酸化チタンとポリマーで被覆することを特徴とする改質赤リンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化チタンとポリマーで被覆した改質赤リンの製造方法に関する。更に詳述すれば、発火点が高く、ホスフィンの発生量が少なく、基材となる物質の物性を低下させない等の条件を満足すべく安定化し、同時に赤リン固有の暗赤色を隠すべく消色した、特に難燃化剤として価値ある、酸化チタンとポリマーで被覆された改質赤リンの製造方法に関する。

赤リンは、樹脂の難燃化剤としてリンの含量が高く、少量の添加で効果的な難燃性を発揮することとはすでに知られている。しかも、赤リンはハロゲン系難燃化剤のように有毒ガスの発生が少なく、また固形物であるので樹脂に対して物性変化を起こすことがなく、単なる増量剤といった観点から添加することができることから最近特に注目される難燃化剤の一つである。

そして赤リンを難燃化剤として使用する際には取扱、貯蔵時、樹脂との混練時の発火の危険性、有害なホスフィンガスの発生、あるいは酸化または加水分解されて生じる酸性物質による樹脂の物理的性質、電気的性質の劣化等の問題があることから従来より種々の赤リンの安定化方法が検討されてきた。例えば、赤リンを水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機質で処理する方法、並びにパラフィン、ワックス、カプロラブタム、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の有機質で処理する方法等(アメリカ特許第2635953号、特公昭45—37125、特公昭49—16354、

特公昭53-38171、特公昭54-39200)が知られている。

しかし、赤リン単独、あるいは上記方法により安定化された赤リンはいずれも固有の濃い暗赤色を呈するため、樹脂の難燃化剤として使用する場合添加量がある程度以上になると、樹脂を不適当な色彩に着色するために、色調を問題とする樹脂部材への使用は制限されている。

そして樹脂のより自由な着色を可能にする、赤リン固有の濃い暗赤色を隠ぺい、消色された赤リン難燃化剤が期待されている現状である。

本発明者等は上記に鑑み、難燃剤として優れていると共に赤リン固有の暗赤色を隠ぺい消色、安定化した改質赤リンの製造方法について研究を行った結果、特定条件下で赤リンを酸化チタンとポリマーで被覆することにより上記目的を達成することができることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は赤リン、酸化チタン、ラジカル重合しうるモノマー及び重合開始剤を用いて、pH 2～6の水懸濁液中で重合反応させ、次いで濾過、

懸濁液中では赤リン粒子は負に帯電しているものである。

次に本発明に用いる酸化チタンは pH 2～6の水懸濁液において正荷電を示す処理を施された酸化チタンを用い、具体的にはアルミニウム含水酸化物の単独処理、あるいはアルミニウム含水酸化物処理が支配的であるならば、ケイ素、亜鉛の含水酸化物などとの併用処理を施された酸化チタン等が挙げられ、又その粒径は0.01～1 μ の範囲に入るものが用いられる。

酸化チタンとしてはルチル型およびアナターズ型ともに用いられるが、その隠ぺい度の点からルチル型が好ましい。

酸化チタンの添加量は必要とする隠ぺい度が得られるならば特に限定するものではないが、通常は赤リン100重量部に対して30～150重量部添加する。本発明に使用可能なモノマーとしてはラジカル重合しうるモノマーならば特に限定するものではないが、具体的には例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸

乾燥することにより、赤リンを酸化チタンとポリマーで被覆することの特徴とする改質赤リンの製造方法である。

本発明に用いる赤リンは製造後未処理のものは勿論、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等で安定化した赤リン又は黒リン等の黄リン以外のリン同素体の混合したもの等でも差支えなく、又通常、粒径が0.1～100 μ の範囲に入るものを用いると得られた酸化チタンとポリマーで被覆した改質赤リンを樹脂に混入するのに樹脂との混練性が良く好ましい。

かかる赤リンの水懸濁液濃度としては、水100重量部に対して赤リン5～80重量部懸濁させたものが作業性が良好である。つまり上記濃度範囲の懸濁液が分散性が良く、赤リンの粒子表面に均一に酸化チタンとポリマーを被覆することができる。5重量部未満では目的物の歩留りが悪く経済性に劣り、80重量部をこえるときには生成ポリマーがバインダーとなり、赤リン粒子間の凝集が激しく起こり、好ましくない。通常このような水

エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル等から選ばれた1種又は2種以上を挙げることができる。これらのモノマーを単独重合あるいは2種以上のモノマーを共重合に用いる。

モノマーの赤リンに対する適度な添加量は赤リン100重量部に対し、5～100重量部である。添加量が5重量部未満であると、赤リン粒子表面上に電氣的凝集沈着した酸化チタンの固定、赤リンの安定化といった面から十分な被覆効果が得られない。また100重量部をこえて多量に用いると水媒質中における重合もかなり起こり、赤リン粒子表面上に凝集沈着しないポリマーが多量に生成したり、あるいは生成ポリマーがバインダーとなつて赤リンを著しく凝集させ粒度を粗くすることがあり好ましくない。また、このようにフリーのポリマーが混在することは改質赤リンを樹脂と混練する際に不必要に樹脂を汚染し、粒度が粗いことは樹脂への分散性を損うことにもなる。

また、改質赤リンを不飽和ポリエステル類の難燃化剤に使用する際、その被覆がスチレン等に対して耐薬品性を要求される等のような場合、架橋剤を重合させることにより、架橋構造を有するポリマー被覆とすることもできる。ここでいう架橋剤は、1分子中に2個以上の重合性二重結合を有する多官能性モノマーであり、例えば、シメタクリル酸エチレン、シメタクリル酸ジエチレングリコール、シメタクリル酸トリエチレングリコール、シメタクリル酸テトラエチレングリコール、シメタクリル酸1,3-ブチレン、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン等がある。

この架橋剤の被覆に用いるモノマーに対する適度な添加量はモノマー100重量部に対して1～20重量部である。添加量が1重量部未満であると生成ポリマーは耐薬品性の効果に劣り、また20重量部をこえると生成ポリマーの収率が低くなる。

本発明における重合開始剤については、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウ

化マグネシウムで安定化した赤リンを採用した場合の赤リンと酸化チタンの水懸濁液のようにpHが6より高い条件では、酸化チタンが負に荷電、あるいは等電点となることが多く、赤リン粒子表面に凝集沈着せずに赤リンと酸化チタン及び生成ポリマーの一体化が不完全、ポリマー収率も低い等、問題がある。そこで液性がpH6より高いときには、塩酸・硫酸・リン酸等の通常の鉱酸等でpHを2～6に調整して反応を行なう。これに反して安定化していない未処理赤リンの場合は赤リン粒子表面はやや酸性を有していることが多く、その水懸濁液は上記pH範囲内に入るのものでそのまま重合反応に用いられる。

原料の添加順序については、赤リンと酸化チタンの水懸濁液を必要に応じてpH調整した後、攪拌しながらモノマー、重合開始剤等を添加し重合反応を行なうのが有利である。しかしながら、必ずしも上記の順序で行なう必要はなく、例えば赤リンの水懸濁液にモノマー、重合開始剤等を添加して重合を開始し、重合半ばで酸化チタンを添加し、

ム、過酸化水素等の有機あるいは無機の過酸化物系開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物系開始剤、および亜硫酸水、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、二酸化イオウガス等の亜硫酸水素イオン生成化合物系開始剤などのうち、一種又は二種以上併用して用いる。

本発明では以上の原料を用いて酸化チタンとポリマー被覆赤リンを製造するのであるが、その際の実施態様につき述べれば、所定量の赤リン、酸化チタンを水中に充分懸濁させ、pH2～6の懸濁液を調整し、これにモノマー、重合開始剤、又場合によつては架橋剤を加え重合させる。

ここで懸濁液のpHを2～6の範囲に調整すると、赤リン粒子の表面が負に帯電し、一方酸化チタン粒子の表面は正に帯電するために両者は電気的に吸引すると共にモノマーの重合反応が行われ、効率よく赤リンを酸化チタン及びモノマーで強固に被覆することができる。例えば赤リンとして水酸

必要に応じてpHを調整し重合を完了させる方法、あるいは酸化チタンの水懸濁液にモノマー、重合開始剤等を添加して重合を開始し、重合半ばで赤リンを添加し必要に応じてpHを調整し重合を完了させる方法等も可能である。

重合反応は好ましくは窒素ガスの如き不活性ガス雰囲気下で30～90℃の加温下1～7時間も重合させれば充分である。重合反応終了後は常法に従い、濾過・水洗を充分に行い乾燥する。

かくして本発明によれば、赤リンを容易に効率よく均一かつ強固に酸化チタンとポリマーで被覆でき、赤リン固有の濃い暗赤色を隠す消色、かつ安定化できる。赤リンあるいは酸化チタン各々が単独で凝集することなく赤リンが酸化チタンとポリマーで均一に被覆されている状態は電子顕微鏡写真でも確認され、また後述する試験例でも明らかな如く、白度が高く、樹脂のより自由な着色を可能にする、発火点が高い、ホスフィン発生量が少ないといった、難燃化剤として優れた酸化チタンとポリマー被覆赤リンが得られる。

以下、実施例・比較例・参考例・試験例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

攪拌機、温度計、還流用冷却器そして窒素ガス導入管を備付したガラス製の 200ml の反応容器に水 100 ml と安定化していない未処理赤リン 15.0 g を仕込み、攪拌し赤リンを水に分散させる。次いで攪拌を続けながら AL の含水酸化物、処理ルチル型酸化チタン（石原産業株式会社製・商品名タイベーク R-630）13.0 g を添加して赤リンに凝集沈着させる。このときの懸濁液の pH は 3 であった。さらに攪拌しながら、メタクリル酸メチル 10.0 g に架橋剤としてジメタクリル酸トリエチレングリコール 0.3 g を溶解させたモノマー液を添加し、赤リン酸化チタン凝集粒子との接触を十分に行なつた。その後この懸濁液の温度を 60～65℃ に調整し、重合開始剤として 2・2' アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩を 0.1 g（1 重量% 水溶液として 10 ml）を添加し窒素雰囲気中にて 2 時間重合反応させた。反応終了後、冷却しこの懸濁液を吸

未処理赤リン 25.0 g、酸化チタン（実施例 1 に同じ）15.0 g を添加した。このときの pH は 3 であった。次いでメタクリル酸メチル 10.0 g にスチレン 3.0 g を溶解したモノマー液、重合開始剤として硫酸水素ナトリウム 2.0 g（5 重量% 水溶液として 40 ml）を順次添加後、重合反応させ、淡い灰白色の酸化チタンとポリマーで被覆された改質赤リン 49.4 g を得た。ポリマー収率は 72% であった。

比較例 1

実施例 1 と同様な装置及び操作で、未処理赤リンに代えて、一般に市販されている水酸化マグネシウムで安定化された赤リンを用いて実験を行なつた。この際の懸濁液の pH は 8 であった。

この結果、33.3 g の生成物が得られたが、外観はかなり赤味の強い桃色となり、赤リンと酸化チタンの一体化が進んでおらず、また重合反応終了後懸濁液中にフリーのポリマーの白濁がかなり観察されたことから赤リンと生成ポリマーの一体化も十分になされていない。ポリマー収率も 51

引越過、水洗をよく行ない、その懸濁液を 60～70℃ で恒量となるまで減圧乾燥し、酸化チタン及びポリマーで被覆され、外観が淡い灰白色の改質赤リン 36.8 g が得られた。また反応後の固相分の重量増加分よりポリマーの収率を計算すると、85% であった。

実施例 2

実施例 1 と同様な装置及び操作で、水 100 ml、未処理赤リン 25.0 g、主成分を AL の含水酸化物とする処理をしたルチル型酸化チタン（石原産業株式会社製、商品名タイベーク R-820）17.5 g、を添加した。このときの pH は 3 であった。次いで酢酸ビニル 10.0 g、重合開始剤として過硫酸カリウム 0.4 g（1 重量% 水溶液として 40 ml）順次添加後、重合反応させ、赤リン固有の濃い暗赤色が隠れ消色された灰白色の酸化チタンとポリマーで被覆された改質赤リン 49.3 g を得た。ポリマー収率は 68% であった。

実施例 3

実施例 1 と同様な装置及び操作で、水 100 ml、

% と低かつた。

参考例

各実施例あるいは比較例で原料として用いた赤リン、酸化チタンの水中での各 pH における電荷とゼータ電位（mV）の測定結果を第 1 表に示した。尚、HCl、NaOH を pH 調整を行つた。

第 1 表

原料 懸濁液 pH	実施例 1～3 で用いた赤リン	実施例 1、3 及び比較例 1 で用いた酸化 チタン	実施例 2 で用 いた酸化チタ ン
2	-5.4	+5.2	+7.1
3	-5.6	+6.1	+7.5
4	-4.3	+14.8	+8.6
5	-4.3	+13.5	+
6	-3.3	+	+
7	-3.6	-	-
8	-2.9	-	-

数値のないものは懸濁液が凝集して定量的測定が不可能であった。

試験例

次に各実施例についてその白色度を光電白度計
(ケット科学研究所 J-1 型) で測定、発火点及
びホスフィン発生量を後記の各測定法により測定
し、比較例とともに第 2 表に示した。

第 2 表

使 器 処 理	実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	比較例 2 (未処理赤リン)	比較例 3 (水酸化マグ ネシウム 処理)	比較例 4 (未処理赤リンと 酸化チタンの 混合品)	
組 成 (重量 %)	P 40.8 % TiO ₂ 35.3 % ポリマー 23.9 %	P 50.7 % TiO ₂ 35.5 % ポリマー 13.8 %	P 50.6 % TiO ₂ 30.4 % ポリマー 19.0 %	P 100 %	P 99 % MgOとして 0.6 %	P 50 % TiO ₂ 50 %	
	青色フィルター	54.0	49.5	48.2	7.8	8.0	42.2
	緑色フィルター	53.8	48.2	47.8	8.3	8.5	42.2
白 度 (%)	赤色フィルター	58.8	54.5	53.9	16.0	16.8	50.4
発 火 点 (℃)	※ 350℃以上	※ 350℃以上	※ 350℃以上	230℃	262℃	258℃	
ホスフィン 発生量 (μg/赤リン1g)	25℃	0.02	0.02	0.02	1.15	0.72	1.08
	80℃	0.03	0.04	0.03	4.4	2.8	4.1
	150℃	2.4	4.0	2.8	56	31	51

比較例 2 実施例 1～3 の原料として用いた製造後何ら処理を施していない赤リン。

比較例 3 一般に市販されている水酸化マグネシウムで安定化された赤リン

比較例 4 比較例 2 の赤リンと実施例 1 で原料として用いた酸化チタンとの単なる混合品

※ 即ち 実施例 1～3 の発火点については試料の表面が炭化し、本測定法では 350℃未満で発火することはなかった。

以上のように本発明の方法にもとづいて得られた酸化チタンとポリマーで被覆した改質赤リンは発火点、ホスフィン発生量の試験結果の点からみても使用上安定した被覆を待っていることがわかる。

発火点測定法

装置は外部を断熱材でおおった底面積 200 cm^2 高さ 25 cm の円筒形の電気炉を用いた。底部中心より約 10 cm の位置に 10 ml のルツボが保持できるようにになっている。

測定はルツボに 3 g の赤リンを入れルツボの中心部に熱電対を差し入れ $2.7^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で温度上昇をおこなう。ある点までくると温度が急激に上昇し発火が始まる。温度が急激に上昇する直前の温度を発火点とした。

本実施例及び比較例における発火点は同様の測定を3回行ないそれを平均したものである。1以下は四捨五入とした。

ホスフィン発生量の測定法

(1) 25°C のとき

試料 10 g を 1000 ml のフラスコに入れ密閉し、 24 時間 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温槽中に放置する。放置後フラスコ内の気体中のホスフィン濃度を検知管で定量し、この数値を赤リン 1 g 当たりのホスフィン発生量に換算する。

(2) 80°C のとき

試料 10 g をあらかじめ $80^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の油浴に浸してある 1000 ml のフラスコに入れ密閉し、 30 分間放置する。放置後フラスコ内の気体中のホスフィン濃度を検知管で定量し、この数値を赤リン 1 g 当たりのホスフィン発生量に換算する。

(3) 150°C のとき

試料 1 g をあらかじめ $150^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の油浴に浸してある 1000 ml のフラスコに入れ密閉し、 30 分間放置する。放置後フラスコ内の気体中のホスフィン濃度を検知管で測定し、この数値を赤リン 1 g 当たりのホスフィン発生量に換算する。

なお値はそれぞれ3回の測定を行ない、それらの平均値である。